

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/002541

International filing date: 10 March 2005 (10.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 014 686.1
Filing date: 25 March 2004 (25.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 04 April 2005 (04.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

10 2004 014 686.1

Anmeldetag:

25. März 2004

Anmelder/Inhaber:

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH,
81379 München/DE

Bezeichnung:

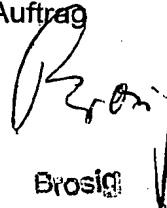
Oberflächenmodifizierte Partikel enthaltende härtbare
Zusammensetzung

IPC:

C 09 D, C 08 L, C 08 K

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 11. Januar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Brosig

**Oberflächenmodifizierte Partikel enthaltende härtbare
Zusammensetzung**

Die Erfindung betrifft härtbare Zusammensetzungen, die ein
5 Bindemittel, das mindestens eine ethylenisch ungesättigte
Gruppe trägt, sowie Partikel enthalten, die über mindestens
eine ethylenisch ungesättigte Gruppe an ihrer Oberfläche
verfügen, sowie die Verwendung dieser Zusammensetzungen zur
Beschichtung.

10

Radikalisch härtbare Beschichtungszusammensetzungen, die
nanoskalige, mit organischen Resten oberflächenmodifizierte
Füllstoffe enthalten und nach Härtung Beschichtungen mit hoher
mechanischer Härte und Chemikalienbeständigkeit liefern, sind
15 bekannt. Bei derartigen Beschichtungszusammensetzungen
gewährleistet eine geeignete Modifikation der Partikel-
oberfläche die Kompatibilität des Partikels mit der umgebenden
Polymermatrix. Besitzt die Partikeloberfläche zudem eine
geeignete Reaktivität gegenüber der Matrix, so dass sie unter
20 den jeweiligen Härtingsbedingungen des Beschichtungssystems mit
dem Bindemittelsystem reagieren kann, gelingt es, die Partikel
während der Härtung chemisch in die Matrix einzubauen, was sich
häufig positiv auf das Eigenschaftsprofil des Kompositsystems
auswirkt.

25

Radikalisch härtbare partikelverstärkte Beschichtungs-
zusammensetzungen sind u.a. in US 4455205 A und US 4491508 A
beschrieben und werden beispielsweise durch Umsetzung von
kolloidalem Siliciumdioxid mit 3-Methacryloxypropyl-
30 trimethoxysilan und dem anschließenden Austausch des wässrigen
und/oder alkoholischen Lösungsmittel gegen ein radikalisch
vernetzbares organisches Bindemittel erhalten. Derartige
Beschichtungszusammensetzungen können beispielsweise zur

Beschichtung von thermoplastischen Substraten eingesetzt werden.

Aus US 6306502 B sind Beschichtungszusammensetzungen für
5 Kratzfestbeschichtungen bekannt, die aus kolloidalem
Siliciumdioxid und einem radikalisch polymerisierbaren Silan
hergestellt werden können. Als Bindemittel wird hierbei ein
(meth)acryloxyalkyl-funktionelles Isocyanurat eingesetzt.
In DE 102 00 928 A1 sind härtbare organische Dispersionen
10 enthaltend oberflächenmodifizierte Nanopartikel beschrieben,
die beispielsweise hergestellt werden, indem hydrophiles
pyrogenes Siliciumdioxid nach einem Dispergierschritt in
Dipentaerythritpentaacrylat mit 3-
Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Aluminiumbutylat und Wasser
15 vermischt wird. Derartige Dispersionen lassen sich als
Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen einsetzen.

Die Nachteile der bekannten Partikel-enthaltenden Bindemittel-
systeme sind überwiegend in deren Herstellung begründet. Nach
20 dem Stand der Technik werden die in den Beschichtungssystemen
enthaltenen Partikel hergestellt, indem man Partikel, die über
freie Siliciumhydroxid- (SiOH) oder Metallhydroxidfunktionen
(MeOH) verfügen, mit Alkoxysilanen umsetzt, die als reaktive
organische Funktion eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, wie
25 z.B. Vinyl, (Meth)acryl etc., enthalten. Sämtlichen im Stand
der Technik zur Partikelfunktionalisierung eingesetzten
Alkoxysilanen ist dabei gemeinsam, dass sie nur eine moderate
Reaktivität gegenüber den SiOH- bzw. MeOH-Gruppen der zu
modifizierenden Partikel besitzen. Die Oberflächen-
30 funktionalisierung der Partikel verläuft daher nur langsam
und/oder nur unvollständig.

Dies gilt insbesondere für monoalkoxyfunktionelle Silane, deren

Reaktivität so gering ist, dass sie zur Funktionalisierung von Partikeln meist gänzlich ungeeignet sind. Gerade der Einsatz von monofunktionellen Alkoxysilanen wäre in einigen Fällen jedoch besonders wünschenswert, da sie bei ausreichender

5 Reaktivität auch ohne Wasserzusatz vollständig mit den SiOH- bzw. MeOH-Gruppen abreagieren würden und zur Absättigung sämtlicher SiOH bzw. MeOH-Gruppen des Partikels nur äquimolare Mengen der Silane benötigt würden.

10 Werden zur Oberflächenfunktionalisierung Di- oder Trialkoxy-silane eingesetzt, wird in Gegenwart von Wasser nach Hydrolyse und Kondensation der erhaltenen Silanole eine Siloxan-Hülle um den Partikel gebildet. Problematisch kann hierbei sein, dass bei Einsatz von Silanen mit geringer Hydrolyse- und

15 Kondensationsreaktivität die gebildete Siloxan-Hülle noch über eine große Anzahl von SiOH-Funktionen auf der Oberfläche verfügt. Die Stabilität derartiger SiOH-funktioneller Partikel ist unter den Bedingungen der Herstellung und Lagerung, auch in Gegenwart des Bindemittels, eingeschränkt. Es kann zur

20 Aggregation bzw. Agglomeration der Partikel kommen. Bei Verwendung reaktiver Monoalkoxysilane wird dagegen keine Silanhülle bestehend aus untereinander vernetzten Silanmolekülen um das Partikel aufgebaut, sondern es kommt zur direkten Anknüpfung der Silane an die MeOH- und/oder SiOH-

25 Gruppen des Partikels. Zudem gestattet der Einsatz von Monomethoxysilanen die Partikelfunktionalisierung auch in Abwesenheit von Wasser. Dabei lassen sich in einer stöchiometrischen Reaktion nahezu sämtliche MeOH- und/oder SiOH-Gruppen auf der Oberfläche des Partikels mit Silan

30 absättigen. Verbleibende MeOH- und/oder SiOH-Gruppen, die die Stabilität der Partikel einschränken können, sind somit weitgehend vermeidbar.

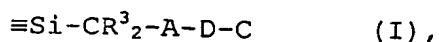
In WO 03/18658 und WO 03/14226 werden zur Funktionalisierung von Organopolysiloxanen sowie organischen Polymeren funktionalisierte Alkoxysilane eingesetzt, die sich dadurch auszeichnen, dass die Alkoxysilylgruppe durch einen
5 Methylenspacer von einem Heteroatom, z.B. Sauerstoff oder Stickstoff, getrennt ist und durch die räumliche Nähe dieser beiden Gruppen die Reaktivität der Silane bezüglich Hydrolyse und Kondensation der Silyleinheit erheblich gesteigert ist. Die erhöhte Reaktivität derartiger Silane mit Methylenspacer ist
10 auch in Monatsh. Chem. 2003, 134, 1081-1092 beschrieben.

Bislang sind derartige hochreaktive Silane eingesetzt worden, um silanfunktionelle (Pre-)Polymere herzustellen, die eine entsprechend erhöhte Reaktivität gegenüber Feuchtigkeit
15 aufweisen und somit zur Herstellung von luftfeuchtigkeitshärtenden Massen geeignet sind.

Als weiteres Problem der nach dem Stand der Technik hergestellten Beschichtungen weisen diese häufig keine
20 reproduzierbaren Eigenschaften auf. Auch wären weitere Verbesserungen der Beschichtungseigenschaften - insbesondere höhere mechanische Härten sowie eine nochmals verbesserte Kratzfestigkeit der Beschichtungen - wünschenswert.

25 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein mit aktinischer Strahlung oder thermisch härtbare Beschichtungssystem zur Verfügung zu stellen, das die oben genannten Nachteile der bekannten Systeme nicht aufweist und zudem durch ein gegenüber den bekannten Systemen verbessertes
30 Eigenschaftsprofil der ausgehärteten Beschichtungen gekennzeichnet ist.

Gegenstand der Erfindung sind härtbare Zusammensetzungen Z, die ein Bindemittel BM, das mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe trägt, sowie Partikel P enthalten, die über mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe an ihrer
5 Oberfläche verfügen und Reste der allgemeinen Formel I,



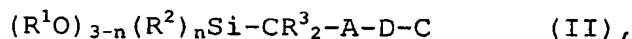
aufweisen, wobei

- 10 R^3 Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR^4 -Gruppen unterbrochen sein kann,
- R^4 Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12
15 Kohlenstoffatomen,
- A Sauerstoff, Schwefel, $=\text{NR}^4$ oder $=\text{N}-(\text{D}-\text{C})$,
- D Carbonylgruppe, Alkylen-, Cycloalkylen- oder Arylenrest mit jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-,
20 Schwefel-, oder NR^4 -Gruppen unterbrochen sein kann und
- C eine ethylenisch ungesättigte Gruppe bedeuten.

Die härtbaren Zusammensetzungen Z enthalten Partikel P, die mittels der reaktiven ethylenisch ungesättigte Gruppe,
25 enthaltenden Reste der allgemeinen Formel I oberflächenmodifiziert sind, wobei sich die reaktiven Reste dadurch auszeichnen, dass die Silylgruppe durch einen Methylenspacer von einem Heteroatom getrennt ist. Die härtbaren Zusammensetzungen Z weisen deshalb genau reproduzierbare
30 Eigenschaften auf.

Die Partikel P sind vorzugsweise herstellbar durch Umsetzung von

- (a) Partikeln P1 aus einem Material, das ausgewählt wird aus Metalloxiden, Metall-Silicium-Mischoxiden, Siliciumdioxid, kolloidalem Siliciumdioxid und Organopolysiloxanharzen und deren Kombinationen, das über Funktionen verfügt, die ausgewählt werden aus Me-OH, Si-OH, Me-O-Me, Me-O-Si-, Si-O-Si, Me-OR¹ und Si-OR¹,
- (b) mit Organosilanen B der allgemeinen Formel II,

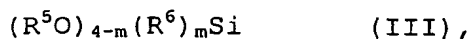


- bzw. deren Hydrolyse und/oder Kondensationsprodukten,
- (c) und gegebenenfalls mit Wasser,

wobei

- R¹ Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR⁴-Gruppen unterbrochen sein kann,
- R² Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR⁴-Gruppen unterbrochen sein kann,
- Me ein Metallatom und
- n die Werte 0, 1 oder 2 bedeuten und
- R³, A, D und C die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

Die Partikel P sind ebenfalls bevorzugt herstellbar durch Cohydrolyse von Organosilanen B der allgemeinen Formel II mit Alkoxysilanen B* der allgemeinen Formel III,



wobei

R^5 die Bedeutungen von R^1 aufweisen,
 R^6 Kohlenwasserstoffrest, der substituiert sein kann und
m die Werte 0, 1, 2 oder 3 bedeuten.

- 5 Der Kohlenwasserstoffrest R^1 ist vorzugsweise ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl- oder Phenylrest, besonders bevorzugt ein Methyl- oder Ethylrest. R^2 ist bevorzugt ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Arylalkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl- oder Phenylrest,
10 besonders bevorzugt ein Methylrest. R^3 ist bevorzugt Wasserstoff oder Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Arylalkylrest, insbesondere Methyl-Rest, besonders bevorzugt handelt es sich bei den Resten R^3 um Wasserstoff. n nimmt bevorzugt die Werte 0 oder 2 an. In einer besonders bevorzugten Ausführung
15 der Erfindung nimmt n den Wert 2 an. Die Gruppe C ist vorzugsweise ein ungesättigter Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Vinyl, Acryl, Methacryl. Die Gruppen (-A-D-C) stehen bevorzugt für folgende Reste:
20 $OC(O)C(CH_3)=CR^3_2$, $OC(O)CH=CR^3_2$, $NHC(O)C(CH_3)=CR^3_2$ oder $NHC(O)CH=CR^3_2$. Besonders bevorzugt stehen sie für die Reste $OC(O)C(CH_3)=CR^3_2$ oder $OC(O)CH=CR^3_2$. Bevorzugte Reste für R^5 sind bei den bevorzugten Resten R^1 aufgeführt. R^6 ist bevorzugt ein funktionalisierter oder unfunktionalisierter z.B. aromatischer
25 oder aliphatischer gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Reste für R^6 sind bei den bevorzugten Resten R^2 und aufgeführt. R^6 kann auch die Bedeutung CR^3_2 -A-D-C annehmen, d.h., in diesem Fall sind Organosilane B der allgemeinen Formel
30 II mit Alkoxysilanen B^* indentisch.

Bevorzugte Beispiele für Alkoxysilane B^* sind Tetraethoxysilan, Tetramethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Dimethylmethoxysilan, Phenylmethyldimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan,

Vinyltrimethoxysilan.

Die Zusammensetzungen Z werden bevorzugt als Beschichtungen eingesetzt. Besonders bevorzugt dienen sie dabei der
5 Verbesserung der Kratzfestigkeit der beschichteten Oberfläche. Die aus Zusammensetzungen Z durch Härtung erhältlichen Beschichtungen weisen eine höhere mechanische Härte und verbesserte Kratzfestigkeit auf als vergleichbare Beschichtungen, welche Partikel enthalten, die mit
10 herkömmlichen, nur mäßig reaktiven Silanen bzw. deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukten
oberflächenmodifiziert sind.

Aufgrund der hohen Reaktivität der Alkoxysilane B mit
15 Methylenspacer zwischen Alkoxysilylgruppe und einem Heteroatom eignen sich diese Verbindungen besonders zur Funktionalisierung von SiOH- bzw. MeOH-tragenden Partikeln P1. Auch die Equilibrierung der Me-O-Me-, Me-O-Si-, Si-O-Si-funktionellen Partikel mit den Alkoxysilanen B ist durch die hohe Reaktivität
20 erleichtert und kann zur Herstellung der Partikel P durchgeführt werden. Die Umsetzungen der Partikel P1 mit den Alkoxysilanen B verlaufen schnell und vollständig.

Das in den Zusammensetzungen Z enthaltene Bindemittel BM muss
25 eine oder mehrere reaktionsfähige Gruppen tragen, die bevorzugt initiiert durch aktinische Strahlung oder thermische Behandlung unter Aufbau eines Polymers mit sich und den reaktionsfähigen Partikeln zu einer radikalischen, kationischen oder anionischen Polymerisation befähigt sind. Reaktionsfähige Gruppen sind
30 Gruppen mit ethylenisch ungesättigten Funktionen, insbesondere Vinylgruppen, Methacrylatgruppen, Acrylatgruppen, Acrylamidgruppen. Das Bindemittel BM kann dabei sowohl monomere, oligomere oder auch polymere Verbindungen enthalten.

Beispiele geeigneter monomerer und oligomerer Verbindungen sind Hexandioldiacrylat, Pentaerythrittriacylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Triethylenglycoldiacrylat etc.

Beispiele geeigneter polymerer Bindemittel **BM** sind ethylenisch ungesättigte Gruppen tragende (Meth)acrylcopolymere, Polyester-(meth-)acrylate, ungesättigte Polyester, Urethan-(meth-)acrylate, Silicon-(meth-)acrylate.

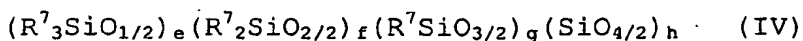
Unter aktinischer Strahlung wird elektromagnetische Strahlung im Infrarot (NIR), im Sichtbaren, im Ultraviolett (UV) sowie im Bereich der Röntgenstrahlung verstanden.

Die Zusammensetzungen **Z** zeichnen sich dadurch aus, dass als Partikel **P1** sämtliche Metalloxid- und Metallmischoxid-Partikel (z.B. Aluminiumoxide wie Korund, Aluminiummischoxide mit anderen Metallen und/oder Silicium, Titanoxide, Zirkonoxide, Eisenoxide etc.), Siliciumoxid-Partikel (z.B. kolloidale Kieselsäure, pyrogene Kieselsäure, gefällte Kieselsäure, Kieselsole) oder Siliciumoxid-Verbindungen, bei denen einige Valenzen des Siliciums mit organischen Resten versehen sind (z.B. Siliconharze), eingesetzt werden. Die Partikel **P1** zeichnen sich weiter dadurch aus, dass sie auf ihrer Oberfläche über Metall- (MeOH), Siliciumhydroxid- (SiOH), Me-O-Me-, Me-O-Si- und/oder Si-O-Si-Funktionen verfügen, über die eine Reaktion mit den Organosilanen **B** erfolgen kann. Die Partikel **P1** besitzen bevorzugt einen mittleren Durchmesser von kleiner 1000 nm, besonders bevorzugt kleiner 100 nm, wobei die Teilchengröße durch Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt wird.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung bestehen die Partikel **P1** aus pyrogener Kieselsäure. In einer weiteren bevorzugten Ausführung der Erfindung werden als Partikel **P1** kolloidale Silicium- oder Metalloxide eingesetzt, die bevorzugt

als Dispersion der entsprechenden Oxidteilchen von Submikrongröße in einem wässrigen oder organischen Lösungsmittel vorliegen. Dabei können bevorzugt die Oxide der Metalle Aluminium, Titan, Zirkonium, Tantal, Wolfram, Hafnium, Zinn verwendet werden. Bevorzugt werden wässrige SiO_2 -Sole eingesetzt, die bevorzugt mit Organosilanen **B** der allgemeinen Formel II umgesetzt werden, bei den $n = 2$.

Ebenfalls bevorzugt eingesetzt werden zudem Partikel **P1**, die aus Siliconharzen der allgemeinen Formel IV



bestehen, wobei

R⁷ eine **OR**⁸-Funktion, eine OH-Funktion, einen gegebenenfalls halogen-, hydroxyl-, amino-, epoxy-, thiol-, (meth)acryl-, oder NCO-substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder **NR**⁴-Gruppen unterbrochen sein kann,

R⁸ einen gegebenenfalls substituierten einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen,

e einen Wert von größer oder gleich 0,

f einen Wert von größer oder gleich 0,

g einen Wert von größer oder gleich 0 und

h einen Wert von größer oder gleich 0 bedeuten, mit der Massgabe, dass die Summe aus **e** + **f** + **g** + **h** mindestens 1, vorzugsweise mindestens 5 ist.

Für die Zusammensetzungen **Z** können ein oder mehrere verschiedene Partikeltypen **P** eingesetzt werden. So lassen sich beispielsweise Beschichtungssysteme herstellen, die neben nanoskaligem SiO_2 auch nanoskaligen Korund enthalten.

Die Menge der im Beschichtungssystem enthaltenen Partikel P beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht, vorzugsweise mindestens 5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt
5 mindestens 15 Gew.-% und vorzugsweise höchstens 90 Gew.-%.

Die Herstellung der Zusammensetzungen Z erfolgt vorzugsweise in einem zweistufigen Verfahren. In der ersten Stufe werden die Partikel P hergestellt. Im zweiten Schritt werden die
10 funktionalisierten Partikel P in das Bindemittel BM eingebracht.

In einem bevorzugten Verfahren wird der durch Umsetzung des Partikels P1 mit dem Organosilan B erhaltene Partikel P
15 gereinigt, bevor er in das Bindemittel BM eingebracht wird. Dieses Vorgehen empfiehlt sich insbesondere dann, wenn sich die im Herstellungsprozess anfallenden Verunreinigungen negativ auf das Eigenschaftsprofil der ausgehärteten Beschichtung auswirken. Die Reinigung der Partikel P kann beispielsweise
20 erfolgen, indem der Partikel ausgefällt und anschließend mit einem geeigneten Lösungsmittel gewaschen wird.

In einem alternativen Verfahren wird die Zusammensetzung Z hergestellt, indem die Partikel P1 in Gegenwart des
25 Bindemittels BM mit den Silanen B funktionalisiert werden. In beiden Herstellungsverfahren können die Partikel P1 sowohl als Dispersion in einem wässrigen oder auch wasserfreien Lösungsmittel als auch im festen Zustand vorliegen.

30 Werden dabei wässrige oder nichtwässrige Dispersionen der Partikel P1 verwendet, so wird das entsprechende Lösungsmittel nach dem Einbringen der Partikel P oder P1 in das Bindemittel BM in der Regel entfernt. Die Entfernung des Lösungsmittels

erfolgt dabei bevorzugt destillativ, sie kann vor oder nach dem Umsatz der Partikel P1 mit den Silanen B erfolgen.

Beispiele für bevorzugt eingesetzte Silane B sind

- 5 Acryloxymethyl-trimethoxysilan, Acryloxymethyl-methyldimethoxysilan, Acryloxymethyl-dimethylmethoxysilan, Acryloxymethyl-triethoxysilan, Acryloxymethyl-methyldiethoxysilan, Acryloxymethyl-dimethylethoxysilan, Methacryloxymethyl-trimethoxysilan, Methacryloxymethyl-methyldimethoxysilan, Methacryloxymethyl-dimethylmethoxysilan, 10 Methacryloxymethyl-triethoxysilan, Methacryloxymethyl-methyldiethoxysilan und Methacryloxymethyl-diethylmethoxysilan.

- 15 In einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung werden als Silane B monoalkoxysilylfunktionelle Silane der allgemeinen Formel (II) mit $n = 2$ eingesetzt, wie (Meth-)acryloxymethyl-dimethylmonomethoxysilan oder (Meth-)acryloxymethyl-dimethylmonoethoxysilan.

- 20 Zur Funktionalisierung der Partikel kann ein Silan B einzeln oder ein Gemisch verschiedener Silane B oder auch ein Gemisch aus Silanen B mit anderen Alkoxysilanen eingesetzt werden.

- Die Zusammensetzungen Z können zudem gängige Lösungsmittel 25 sowie die in Formulierungen üblichen Additive und Zusätze enthalten. Zu nennen wären hier u.a. Verlaufshilfsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Haftvermittler, Lichtschutzmittel wie UV-Absorber und/oder Radikalfänger, Thixotropiermittel sowie weitere Fest- und Füllstoffe. Zur Erzeugung der jeweils 30 gewünschten Eigenschaftsprofile sowohl der Zusammensetzungen als auch der ausgehärteten Massen sind derartige Zusätze bevorzugt. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Zusammensetzungen Z als Beschichtungen eingesetzt werden

sollen. Ebenso können diese Beschichtungsformulierungen auch Farbstoffe und/oder Pigmente enthalten.

Die Aushärtung der Zusammensetzung Z erfolgt bevorzugt durch
5 aktinische Strahlung oder thermisch initiierte radikalische Polymerisation unter den für ethylenisch ungesättigte Gruppen erforderlichen Bedingungen in üblicher, dem Fachmann bekannter Weise.

Die Polymerisation erfolgt beispielsweise durch UV-Bestrahlung
10 nach Zusatz geeigneter Photoinitiatoren wie z.B. Darocur® 1178, Darocur® 1174, Irgacure® 184, Irgacure® 500. Diese Photoinitiatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,1-5 Gew.-% eingesetzt. Thermisch läßt sich die Polymerisation nach Zugabe von organischen Peroxiden, wie z.B.
15 Peroxydicarbonsäuren, oder Azoverbindungen, wie z.B. Azobisisobutyronitril, durchführen.

In einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung enthalten die Zusammensetzungen Z mindestens einen
20 Photoinitiator und die Härtung der Beschichtung erfolgt durch UV-Strahlung. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung erfolgt die Aushärtung der Zusammensetzungen Z durch Elektronenstrahlen.

25 Die nach Aushärtung der Zusammensetzungen Z erhaltenen Beschichtungen besitzen hervorragende mechanische Eigenschaften. Im Vergleich zu bekannten Materialien wird beispielsweise die Kratzfestigkeit signifikant verbessert.

30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Zusammensetzungen Z zur Beschichtung von beliebigen Substraten. Bevorzugte Substrate sind beispielsweise oxidische Materialien, wie z.B. Glas, Metalle, Holz oder Kunststoffe wie Polycarbonat,

Polybutylentherephthalat, Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polypropylen.

Die aufgetragenen Beschichtungen dienen zur Verbesserung der Kratzfestigkeit, Abriebbeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit oder aber zur Beeinflussung der abhäsiven Eigenschaften. Das Aufbringen der Zusammensetzungen Z kann durch beliebige Verfahren wie Eintauch-, Sprüh- und Gießverfahren erfolgen. Auch ein Aufbringen nach einem "wet in wet"-Verfahren ist möglich.

Alle Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

Soweit nicht anders angegeben sind in den folgenden Beispielen alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20 °C.

Beispiel 1:

Zu 20,00 g eines SiO₂-Organosols (IPA-ST® der Firma Nissan Chemicals, 30 Gew.-% SiO₂, 12 nm) werden innerhalb von 1 min 2,00 g Methacrylatomethyl-dimethylmethoxysilan getropft und das Gemisch für 16 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen des Gemischs auf Raumtemperatur werden 15,00 g Hexandioldiacrylat zugegeben und anschliessend das Isopropanol unter vermindertem Druck abdestilliert. Die transparente Dispersion enthält 29 Gew.-% SiO₂.

Beispiel 2:

Zu 20,00 g eines SiO₂-Organosols (IPA-ST® der Firma Nissan Chemicals, 30 Gew.-% SiO₂, 12 nm) werden innerhalb von 1 min 0,66 g Methacrylatomethyl-dimethylmethoxysilan getropft und das Gemisch für 16 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen des Gemischs

auf Raumtemperatur werden 15,00 g Hexandioldiacrylat zugegeben und anschliessend das Isopropanol unter vermindertem Druck abdestilliert. Die transparente Dispersion enthält 29 Gew.-% SiO_2 .

5

Beispiel 3:

Zu 20,00 g eines wässrigen SiO_2 -Sols (LUDOX® AS 40 der Firma Grace Davison, 40 Gew.-% SiO_2 , pH = 9,1, 22 nm) werden innerhalb von 60 min 20 ml Ethanol und binnen 5 min 2,00 g Methacrylatomethyl-trimethoxysilan getropft und das Gemisch für 16 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen des Gemischs auf Raumtemperatur werden 15 g Hexandioldiacrylat zugegeben und anschliessend Ethanol und Wasser als Azeotrop abdestilliert. Die transparente Dispersion enthält 35 Gew.-% SiO_2 .

15

Beispiel 4:

Zu 20,00 g eines wässrigen SiO_2 -Sols (LUDOX® AS 40 der Firma Grace Davison, 40 Gew.-% SiO_2 , pH = 9,1, 22 nm) werden innerhalb von 60 min 15 ml Ethanol und binnen 5 min 2,00 g Methacrylatomethyl-dimethylmethoxysilan getropft und das Gemisch für 16 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen des Gemischs auf Raumtemperatur werden 15 g Hexandioldiacrylat zugegeben und anschliessend Ethanol und Wasser als Azeotrop abdestilliert. Die transparente Dispersion enthält 29 Gew.-% SiO_2 .

Beispiel 5:

Zu 20,00 g eines SiO_2 -Organosols (IPA-ST® der Firma Nissan Chemicals, 30 Gew.-% SiO_2 , 12 nm) werden innerhalb von 1 min 2,00 g Methacrylatomethyl-dimethylmethoxysilan getropft und das Gemisch für 16 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 100 ml (5 x 20 ml) Pentan gewaschen. Zu einer Dispersion von 2,90 g des erhaltenen Feststoffs in 10 ml Ethanol werden 7,10 g HDDA zugegeben und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält eine transparente Dispersion mit einem SiO_2 -Gehalt von 29 Gew.-%.

35

Vergleichsbeispiel 1:

Zu 26,7 g eines SiO₂-Organosols (IPA-ST® der Firma Nissan Chemicals, 30 Gew.-% SiO₂, 12 nm) werden innerhalb von 1 min 15,00 g Hexandioldiacrylat zugegeben, 30 min gerührt und
5 anschliessend das Isopropanol unter vermindertem Druck abdestilliert. Die transparente Dispersion enthält 35 Gew.-% SiO₂.

Vergleichsbeispiel 2:

10 Zu einem Gemisch von 20,00 g eines SiO₂-Organosols (IPA-ST® der Firma Nissan Chemicals, 30 Gew.-% SiO₂, 12 nm) und 10 g Wasser werden innerhalb von 1 min 2,00 g Methacrylatopropyl-
trimethoxysilan getropft. Das Gemisch wird für 16 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 15 g
15 Hexandioldiacrylat zugegeben und anschliessend Isopropanol und Wasser azeotrop abdestilliert. Die transparente Dispersion enthält 29 Gew.-% SiO₂.

Beispiel 6:**20 Herstellung von Lackfilmen**

Die Beschichtungsmassen aus den Beispielen 1, 2, 3, 4 und 5, den Vergleichsbeispielen 1 und 2 sowie eine Beschichtung, die aus reinem 1,6-Hexandioldiacrylat besteht, werden jeweils
mittels eines Filmziehgerätes Coatmaster® 509 MC der Fa. Erichsen mit einem Rakel der Spalthöhe 80 µm auf einer
Glasplatte aufgerakelt. Anschließend werden die erhaltenen Beschichtungsfilme unter Stickstoff in einem UVA-Cube, Typ UVA-
Print 100 CV1 der Fa. Dr. Hönle mit einer Lampenleistung von ca. 60 mW/cm² bei einer Bestrahlungsdauer von 60 s gehärtet.
30 Aus sämtlichen Beschichtungsformulierungen werden dabei optisch schöne und glatte Beschichtungen erhalten. Der Glanz aller fünf Beschichtungen - bestimmt mit einem Glanzmessgerät Micro gloss 20° der Fa. Byk - lag bei allen 6 Lacken bei ca. 155 Glanz-Einheiten.

Beispiel 7:**Bewertung der Kratzfestigkeit von Lackfilmen**

Die Kratzfestigkeit der nach Beispiel 6 erzeugten Lackfilme wird mit einem Scheuerprüfgerät nach Peter-Dahn ermittelt.

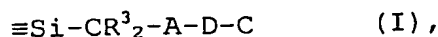
- 5 Hierzu wird ein Scheuervlies Scotch Brite® 07558 mit einer Fläche von 45 x 45 mm mit einem Gewicht von 1 kg beschwert und mit 500 Hüben verkratzt. Sowohl vor Beginn als auch nach Beendigung der Kratzversuche wird der Glanz der jeweiligen Beschichtung mit einem Glanzmessgerät Micro gloss 20° der Fa.
- 10 Byk gemessen. Als Maß für die Kratzfestigkeit der jeweiligen Beschichtung wird der Glanzverlust bestimmt (Mittelwert aus jeweils 3 Lackproben):

Lackprobe	Glanzverlust
Beispiel 1	15 ± 4 %
Beispiel 2	27 ± 6 %
Beispiel 3	25 ± 5 %
Beispiel 4	10 ± 5 %
Beispiel 5	< 5 %
Vergleichsbeispiel 1	78 ± 7 %
Vergleichsbeispiel 2	43 ± 5 %
1,6-Hexandioldiacrylat	75 ± 10 %

Tabelle 1: Glanzverlust beim Kratztest nach Peter-Dahn

Patentansprüche

1. Härtbare Zusammensetzungen Z, die ein Bindemittel BM, das mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe trägt, sowie Partikel P enthalten, die über mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe an ihrer Oberfläche verfügen und Reste der allgemeinen Formel I,

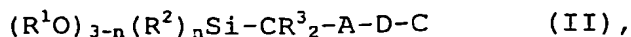


- aufweisen, wobei
- R³ Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR⁴-Gruppen unterbrochen sein kann,
 - R⁴ Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - A Sauerstoff, Schwefel, =NR⁴ oder =N-(D-C),
 - D Carbonylgruppe, Alkylen-, Cycloalkylen- oder Arylenrest mit jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR⁴-Gruppen unterbrochen sein kann und
 - C eine ethylenisch ungesättigte Gruppe bedeuten.

2. Zusammensetzungen Z nach Anspruch 1, bei denen die Partikel P herstellbar sind durch Umsetzung von

- (a) Partikeln P1 aus einem Material, das ausgewählt wird aus Metalloxiden, Metall-Silicium-Mischoxiden, Siliciumdioxid, kolloidalem Siliciumdioxid und Organopolysiloxanharzen und deren Kombinationen, das über Funktionen verfügt, die ausgewählt werden aus Me-OH, Si-OH, Me-O-Me, Me-O-Si-, Si-O-Si, Me-OR¹ und Si-OR¹,

- (b) mit Organosilanen B der allgemeinen Formel II,



bzw. deren Hydrolyse und/oder Kondensationsprodukten,

- 5 (c) und gegebenenfalls Wasser,
wobei

R^1 Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6
Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch nicht
benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR^4 -Gruppen
10 unterbrochen sein kann,

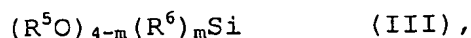
R^2 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
dessen Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-
, Schwefel-, oder NR^4 -Gruppen unterbrochen sein kann,

Me ein Metallatom und

15 n die Werte 0, 1 oder 2 bedeuten und

R^3 , A , D und C die bei Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen
aufweisen.

3. Zusammensetzungen Z nach Anspruch 1, bei denen die Partikel
20 P herstellbar sind durch Cohydrolyse von Organosilanen B
der allgemeinen Formel II gemäss Anspruch 2 mit
Alkoxysilanen B^* der allgemeinen Formel III,



25

wobei

R^5 die Bedeutungen von R^1 gemäss Anspruch 2 aufweisen,

R^6 Kohlenwasserstoffrest, der substituiert sein kann und

m die Werte 0, 1, 2 oder 3 bedeuten.

30

4. Zusammensetzungen Z nach Anspruch 2 und 3, bei denen der
Kohlenwasserstoffrest R^1 ein Methyl-, Ethyl- oder Phenylrest
ist.

5 5 Zusammensetzungen Z nach Anspruch 1 bis 4, bei denen die Gruppen (-A-D-C) für die Reste $OC(O)C(CH_3)=CR^3_2$, $OC(O)CH=CR^3_2$, $NHC(O)C(CH_3)=CR^3_2$ oder $NHC(O)CH=CR^3_2$ stehen.

5 6. Zusammensetzungen Z nach Anspruch 1 bis 5, bei denen die ethylenisch ungesättigten Gruppen im Bindemittel **BM** befähigt sind zur radikalischen, kationischen oder anionischen Polymerisation.

10 7. Zusammensetzungen Z nach Anspruch 1 bis 6, bei denen die ethylenisch ungesättigten Gruppen im Bindemittel **BM** polymerisiert werden können durch aktinische Strahlung oder thermische Behandlung.

15 8. Zusammensetzungen Z nach Anspruch 1 bis 7, bei denen die ethylenisch ungesättigten Gruppen im Bindemittel **BM** ausgewählt werden aus Vinylgruppen, Methacrylatgruppen, Acrylatgruppen und Acrylamidgruppen.

20 9. Zusammensetzungen Z nach Anspruch 1 bis 8, bei denen die Partikel **P1** einen mittleren Durchmesser von kleiner 1000 nm besitzen, wobei die Teilchengröße durch Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt wird.

25 10. Verwendung der Zusammensetzungen Z gemäss Anspruch 1 bis 9 zur Beschichtung von Substraten.

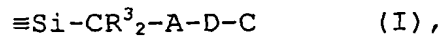
**Oberflächenmodifizierte Partikel enthaltende härtbare
Zusammensetzung**

Zusammenfassung

5

Gegenstand der Erfindung sind härtbare Zusammensetzungen Z, die ein Bindemittel BM, das mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe trägt, sowie Partikel P enthalten, die über mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe an ihrer

10 Oberfläche verfügen und Reste der allgemeinen Formel I,



aufweisen, wobei

- 15 R^3 Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR^4 -Gruppen unterbrochen sein kann,
- R^4 Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
- 20 A Sauerstoff, Schwefel, $=\text{NR}^4$ oder $=\text{N}-(\text{D}-\text{C})$,
- D Carbonylgruppe, Alkylen-, Cycloalkylen- oder Arylenrest mit jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-,
- 25 Schwefel-, oder NR^4 -Gruppen unterbrochen sein kann und
- C eine endständige ungesättigte Gruppe bedeuten.

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

FRITZ, Helmut
c/o Wacker-Chemie GmbH
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 20 April 2005 (20.04.2005)	
Applicant's or agent's file reference Co10403	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP05/002541	International filing date (day/month/year) 10 March 2005 (10.03.2005)
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year) 25 March 2004 (25.03.2004)
Applicant CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a **priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable)* An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a **priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
25 March 2004 (25.03.2004)	10 2004 014 686.1	DE	04 April 2005 (04.04.2005)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Bentobbal Ryad
Facsimile No. +41 22 740 14 35	Facsimile No. +41 22 338 89 70 Telephone No. +41 22 338 9272